



4 1724  
PATENT APPLICATION  
Serial No. 09/891,109  
Attorney Docket No. 2204-010949

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Group Art Unit 1724 :

In re application of :

Manabu OKU,  
Kouichi KAWATANI,  
Takeshi UTSUNOMIYA  
and Tsutomu SEKI :

A GAS REFORMER FOR  
RECOVERY OF HYDROGEN

Serial No. 09/891,109 :

Filed June 25, 2001 :

Pittsburgh, Pennsylvania  
August 29, 2001

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents  
Washington D.C. 20231

Sir:

Attached hereto are certified copies of Japanese Patent Applications No. 2000-192046 and No. 2000-192047, which correspond to the above-identified United States application and which were both filed in the Japanese Patent Office on June 27, 2000.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON  
ORKIN & HANSON, P.C.

By Russell D. Orkin  
Russell D. Orkin, Reg. No. 25,363

Attorney for Applicants  
700 Koppers Building  
436 Seventh Avenue  
Pittsburgh, PA 15219-1818  
Telephone: 412/471-8815  
Facsimile: 412/471-4094

RECEIVED  
AUG 31 2001  
10:11 AM

Manabu OKU et al. Ser. No. 09/891,109



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-192046

出 願 人

Applicant(s):

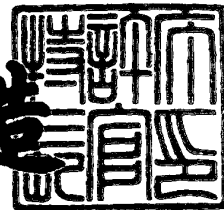
日新製鋼株式会社  
東京瓦斯株式会社

2001年 5月30日  
特許庁長官  
印

2001年 5月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047257

【書類名】 特許願

【整理番号】 12P183

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 71/00

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県新南陽市野村南町 4 9 7 6 番地 日新製鋼株式会  
社内

    【氏名】 奥 学

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号 日新製鋼株式会  
社内

    【氏名】 川谷 皓一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号 日新製鋼株式会  
社内

    【氏名】 宇都宮 武志

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内

    【氏名】 関 務

【特許出願人】

    【識別番号】 000004581

    【氏名又は名称】 日新製鋼株式会社

    【代表者】 田中 實

【特許出願人】

    【識別番号】 000220262

    【氏名又は名称】 東京瓦斯株式会社

    【代表者】 上原 英治

【代理人】

    【識別番号】 100092392

【弁理士】

【氏名又は名称】 小倉 亘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011660

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素回収装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cr 含有量：15 質量%以下， $(C+N) \times 8$  以上の含有量で Ti 及び／又は Nb を含むフェライト系ステンレス鋼からなる基材に複数のガス通過孔を形成し、且つ前記基材の外面に水素透過膜を設けた複数のメンブレンと、外壁と内壁との間に前記メンブレンが挿入され、炭化水素ガス分解触媒が充填されている二重管とを備え、該二重管の内部に送り込まれた燃料の燃焼熱による炭化水素ガスの加熱分解で生成した水素を前記水素透過膜に選択透過させて系外に取り出すことを特徴とする水素回収装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、炭化水素系ガスの熱分解で発生した水素を回収する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素は、各種化学工業分野における基礎原料、燃料電池用燃料、熱処理雰囲気用等、広範な用途に使用されており、小規模需要に応じる代表的な製造法としてガス燃料の水蒸気改質が知られている。水蒸気改質で得られる改質ガスは、CO、CO<sub>2</sub>、余剰 H<sub>2</sub>O 等を含んでおり、たとえば燃料電池にそのまま使用したのでは、電池性能が阻害される。そこで、改質ガスを燃料電池に供給する前に、CO、CO<sub>2</sub>、余剰 H<sub>2</sub>O 等の副成分を除去することが必要になる。

副成分の除去には、水素を選択透過する作用をもつ Pd-Ag、Ta 等を使用した水素透過膜法がある。水素透過膜は耐熱性多孔体の表面に薄膜として形成されているが（特開昭 63-294925 号公報、特開平 1-164419 号公報等）、最近では耐熱性多孔体に代えて多数の孔を空けた金属多孔体の使用が検討されている。

【0003】

水素透過膜法では、たとえば図 1 に示すように、ジャケット 1 内に二重管 2 を配置し、金属多孔体 3 a 及び水素透過膜 3 b からなる複数の水素分離管 3 を二重管 2 に挿入した後で、二重管 2 に触媒 4 を充填している。水素分離管 3 に代えて、外面に水素透過膜 3 b を形成した箱型のメンブレンを使用することもある。触媒 4 としては、アルミナに N i を担持した触媒等が使用される。

バーナ 5 からバーナタイル 6 を経て燃料 F 及び空気 A を二重管 2 の内部に送り込み燃焼させる。改質される炭化水素系ガス G は、ノズル 7 から二重管 2 の内壁及び外壁との間に水蒸気と共に吹き込まれ、たとえば  $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$  の改質反応に従って  $\text{H}_2$  及び  $\text{CO}_2$  に分解される。

【 0 0 0 4 】

生成した  $\text{H}_2$  は、水素分離管 3 の水素透過膜 3 b を選択透過し、水素分離管 3 の内部に流入し、水素取出し口 8 から取り出される。反応域から  $\text{H}_2$  が水素透過膜 3 b を介して除去されるため、 $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$  の改質反応が促進される。改質反応で生成した  $\text{CO}_2$  は、余剰の  $\text{H}_2\text{O}$  や燃焼排ガスと共に廃ガス W として排気口 9 から系外に排出される。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

水素透過膜 3 b により反応域から  $\text{H}_2$  が選択的に除去されるため、 $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$  の反応平衡が崩れ、反応が右側に進行するため、反応温度を  $450 \sim 600^\circ\text{C}$  程度まで下げることができる。しかし、依然として高温雰囲気であることに変わりなく、このような高温雰囲気で長時間稼働させると、水素分離管 3 が劣化し、金属多孔体 3 a から水素透過膜 3 b の剥離やクラックが発生しやすくなる。その結果、水素取出し口 8 から取り出される  $\text{H}_2$  に  $\text{C}_2\text{H}_{2n+2}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等が混入し、得られる水素ガスの純度が低下する。

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、C r 含有量が 15 質量%以下のフェライト系ステンレス鋼を金属多孔体を使用することにより、高温雰囲気で長時間稼動しても性能劣化がない水素回収装置を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の水素回収装置は、その目的を達成するため、C r 含有量：1 5 質量%以下、 $(C + N) \times 8$ 以上の含有量でT i 及び／又はN bを含むフェライト系ステンレス鋼からなる基材に複数のガス通過孔を形成し、且つ前記基材の外面に水素透過膜を設けた複数のメンブレンと、外壁と内壁との間に前記メンブレンが挿入され、炭化水素ガス分解触媒が充填されている二重管とを備え、該二重管の内部に送り込まれた燃料の燃焼熱による炭化水素ガスの加熱分解で生成した水素を前記水素透過膜に選択透過させて系外に取り出すことを特徴とする。

T i 及び／又はN bは、 $(C + N) \times 8$ 以上を満足する条件下でそれぞれT i：0. 1～0. 7 質量%，N b：0. 2～0. 8 質量%の範囲に添加量を調整することが好ましい。

## 【 0 0 0 8 】

## 【作用】

水素回収装置内で水素分離管 3 が曝される雰囲気は、4 5 0～6 0 0℃の高温雰囲気、しかも水蒸気を含んでいる。このような雰囲気下で耐熱ステンレス鋼製の金属多孔体 3 a を長時間使用すると、4 7 5 脆化や粒界腐食が発生しやすい。その結果、金属多孔体 3 a の形状が崩れ、水素透過膜 3 b の選択分離膜としての機能が低下する。

本発明者等は、水素分離管 3 が曝される雰囲気下における 4 7 5 脆化や粒界腐食の挙動を調査・研究した結果、C r 含有量が 1 5 質量%以下のフェライト系ステンレス鋼が金属多孔体 3 a として好適な材料であることを見出した。

## 【 0 0 0 9 】

4 7 5 脆化は、高温加熱されたステンレス鋼がC r リッチ相及びC r 欠乏相に分離することにより生じる現象であり、C r 含有量が多いほど発生しやすくなる。この点、C r 含有量を 1 5 質量%以下に抑えたフェライト系ステンレス鋼では、C r リッチ相の生成に必要なC r 量の補給がないため 4 7 5 脆化が抑制される。

## 【 0 0 1 0 】

粒界腐食は、マトリックスに固溶しているCrがCと反応してCr系炭化物を生成することによって生じた粒界のCr欠乏層に沿って腐食が進行する現象である。そこで、Ti及び／又はNbの添加によりCを炭化物、炭窒化物等として固定することにより粒界腐食を抑制する。粒界腐食の抑制効果は、 $(C+N) \times 8$ 以上の含有量でTi及び／又はNbを添加することにより顕著となる。Nbは、更に高温強度を改善し、常温～高温の熱履歴に起因する変形を防止する上でも有効である。このようなことから、Ti及び／又はNbを添加する場合、それぞれの含有量をTi：0.1～0.7質量％、Nb：0.2～0.8質量％の範囲に定めることが好ましい。

C、Nの固定に必要なTi、Nbの添加量は、C及びNをそれぞれ0.02質量％以下に低減することにより少なくてできる。C、Nの低減は、フェライト系ステンレス鋼の加工性を改善し、複数のガス通過孔を形成して金属多孔体3aを作製する加工も容易になる。フェライト系ステンレス鋼は、Cr、Ti、Nb以外にも、耐熱性向上に有効なSi、Al、Mn、Mo、Cu、V、W、Ta等を適量含むことができる。

#### 【0011】

Cr含有量が15質量％以下のフェライト系ステンレス鋼は、水素透過膜3bの熱膨張係数にほぼ等しい点でも水素透過膜3b形成用基材として有利である。たとえば、20～500℃の温度域における熱膨張係数が約 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ のPd-Ag合金に対し、Cr含有量12質量％のフェライト系ステンレス鋼は約 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を示す。熱膨張係数が近似しているため、常温～高温の熱サイクルを複数回経た後でも熱応力の発生が少なく、水素透過膜3bと金属多孔体3aとの間にクラックが発生しがたい。

このようにして、Cr含有量が15質量％以下のフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜3b形成用の基材として作製された金属多孔体3aは、水蒸気を含む450～600℃の高温雰囲気においても、475脆化を生じることなく、十分な強度をもつため、水素回収装置の長時間稼動が可能になる。

#### 【0012】

#### 【実施例】



表 1 の組成をもつ板厚 2. 0 m m の各種ステンレス鋼を用いて 4 7 5 脆性及び粒界腐食を調査した。4 7 5 脆性は、4 7 5 ℃ に 1 0 0 0 時間保持した後、2 5 ℃ のシャルピー衝撃値で評価した。粒界腐食は、T I G 溶接後に 5 0 0 ℃ × 1 0 時間の熱処理を施した試料を用い、硫酸・硫酸銅試験を 6 0 ℃ で実施し、曲げ試験（2 t 曲げ）後の割れの有無で評価した。

【 0 0 1 3 】

表 1：実施例で使用了フェライト系ステンレス鋼

区分		合金成分及び含有量（質量％）						
		Cr	C	N	Si	Mn	Nb	Ti
本発明例	1	12.02	0.01	0.01	0.43	0.71	0.55	—
	2	11.08	0.01	0.01	0.45	0.25	—	0.32
	3	14.00	0.01	0.01	0.95	1.03	0.45	0.08
比較例		16.20	0.06	0.03	0.59	0.28	—	—

【 0 0 1 4 】

表 2 の調査結果にみられるように、本発明例 1 ～ 3 では、加熱前後で靱性に大きな変化がなかった。耐粒界腐食性についても、腐食試験後の曲げ試験で評価した場合に割れが観察されず、良好な結果を示した。

これに対し、C r 含有量が 1 5 質量％を超える比較例では、加熱保持後に靱性が大きく低下していた。粒界腐食も、曲げ試験後に割れが発生しており、水素透過膜 3 b の基材としての要求特性を満足しなかった。

【0015】

表2：高温保持による各種ステンレス鋼の性質変化

鋼種		シャルピー衝撃値 (J/cm <sup>2</sup> )		耐粒界腐食割れ性 (2 t 曲げ後の割れの有無)
		高温保持前	高温保持後	
本発明例	1	165	151	なし
	2	153	143	なし
	3	126	112	なし
比較例		148	43	あり

【0016】

本発明例2のステンレス鋼板から、孔径0.2mmのガス通過孔11を0.2mmのピッチで複数穿設した金属多孔体12を作製した(図2b)。金属多孔体12の上に膜厚20μmのPd-23質量%Ag薄膜を水素透過膜13として形成した。得られたメンブレン14を箱状枠体15(図2a)の両面に装着し、箱状枠体15に水素取出し管16を接続して表面積100cm<sup>2</sup>の水素吸収装置10とした。なお、水素吸収装置10としては、箱型に限らず、筒状(水素分離管3：図1)にすることも可能である。

【0017】

水素吸収装置10を二重管2(図1)に組み込み、水素透過特性及び耐久性を調査した。試験条件として、メタン及び水蒸気をノズル7から二重管2に送り込み、燃料Fの燃焼によって二重管2を内側から550℃に加熱し、二重管2の内部と水素取出し管16側との圧力差を0.8Paに維持した。炭化水素系ガスGの熱分解で生成した水素は、0.2Nm<sup>3</sup>/時の割合で水素取出し管16から取り出された。

連続1000時間運転後、二重管2から水素吸収装置10を取り出し、金属多孔体12及び水素透過膜13の性状を調査したところ、運転開始前に比較して何らの劣化も検出されなかった。また、この期間に水素取出し管16から取り出されたH<sub>2</sub>ガスに含まれるCH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>等は、1ppm以下に抑えられてい

た。そのため、得られた $H_2$ ガスは、被毒等のトラブルを生じることなく燃料電池用途に使用可能であった。

【0018】

これに対し、比較例のステンレス鋼を金属多孔体12に使用した水素吸収装置10では、1000時間連続運転した時点で水素取出し管16から取り出される水素ガスに $CH_4$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 等が混入するようになった。そこで、二重管2から水素吸収装置10を取り出してみたところ、金属多孔体12の形状が大きく劣化しており、金属多孔体12に積層されている水素透過膜13にもクラックが発生していた。

この対比から明らかなように、本発明に従った水素回収装置は、長時間稼動に十分耐えることが判った。

【0019】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の水素回収装置は、475脆化や粒界腐食に対する抵抗が高く、水素透過膜と同程度の熱膨張係数をもつフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜形成用基材として使用している。そのため、水素透過膜が形成されたメンブレンを水蒸気含有高温雰囲気中に長時間曝しても脆化、粒界腐食、熱応力に起因したクラックの発生等がなく、当初の選択的水素分離性能が維持され、各種化学工業、熱処理雰囲気、燃料電池等の用途に有用な高純度の水素ガスが製造される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 水素改質装置の断面構造を示す図

【図2】 本発明実施例で作製した箱型水素吸収装置の斜視図(a)及びメンブレンの断面図(b)

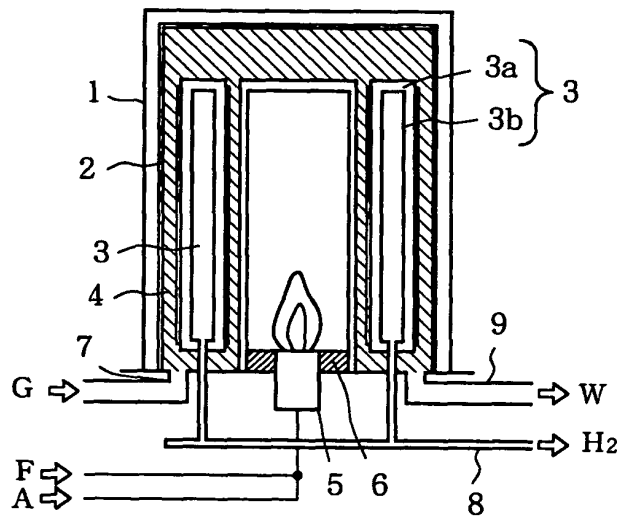
【符号の説明】

1 : ジャケット      2 : 二重管      3 : 水素分離管      3 a : 金属多孔体      3  
b : 水素透過膜      4 : 触媒      5 : バーナ      6 : バーナタイル      7 : ノズル  
8 : 水素取出し口      9 : 排気口  
10 : 水素吸収装置      11 : ガス通過孔      12 : 金属多孔体      13 : 水素

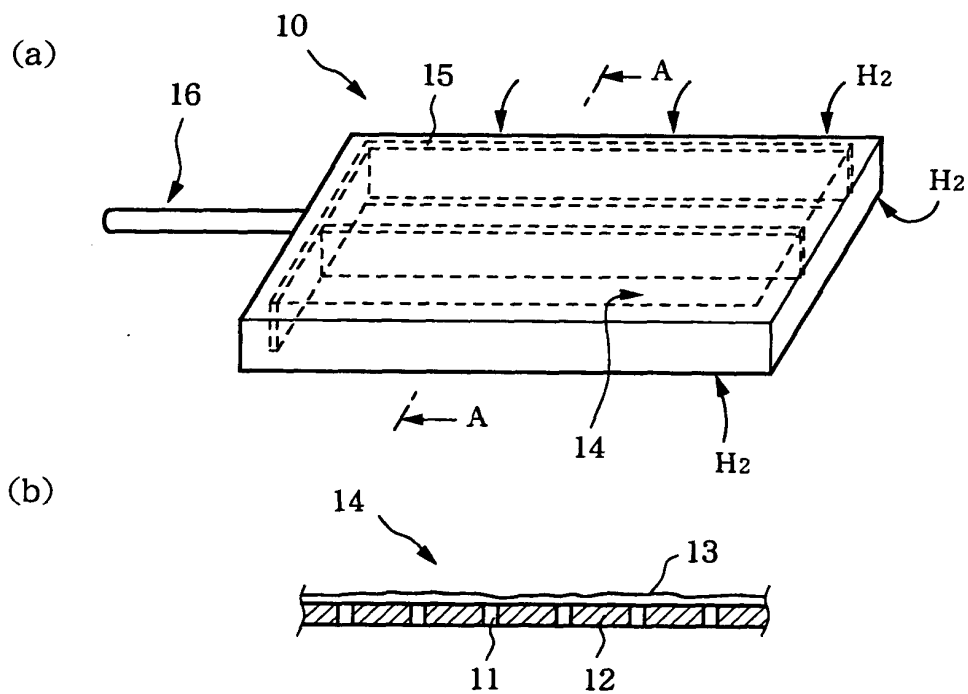
透過膜      1 4 : メンブレン      1 5 : 箱状枠体      1 6 : 水素取出し管

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 高温特性に優れたフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜形成用基材として使用することにより、耐久性に優れた水素回収装置を提供する。

【構成】 Cr含有量：15質量%以下， $(C+N) \times 8$ 以上の含有量でTi及び/又はNbを含むフェライト系ステンレス鋼からなる基材に複数のガス通過孔を形成して金属多孔体3aとし、金属多孔体3aの外面に水素透過膜3bを設けて水素分離管3とする。複数の水素分離管3を二重管2の外壁と内壁との間に挿入し、触媒4を充填する。ノズル7から送り込まれた炭化水素系ガスを二重管2の内部に送り込まれた燃料の燃焼熱で加熱分解し、生成した水素を水素透過膜3bに選択透過させて水素取出口8から系外に取り出す。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-192046
受付番号	50000801139
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 6月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 5 8 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 1 号  
氏 名 日新製鋼株式会社



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220262]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区海岸1丁目5番20号
氏 名	東京瓦斯株式会社